

PCT/IB04/04131

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 28 FEB 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年12月25日 ✓

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-430763 ✓  
[ST. 10/C]: [JP2003-430763]'

出 願 人  
Applicant(s):

レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワ  
ール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・  
レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジ  
ョルジュ・クロード

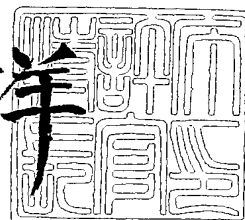
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特2004-3110960

【書類名】 特許願  
【整理番号】 B0003P0841  
【提出日】 平成15年12月25日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/00  
B01D 53/00

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市花畑 3 - 7 - 1 サンライフ関 I I I 2 0 1 号  
【氏名】 ジュリエン・ガティノウ

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市松代 4 - 1 5 - 2 つくば松代四丁目第二団地 1 - 2 0 4  
【氏名】 クリスチャン・デュサラ

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県土浦市中荒川沖町 2 8 - 1 ラクシア荒川沖 9 0 7 号  
【氏名】 柳田 和孝

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現 1 - 1 7 - 1 1 シティパル Y O U 3 0 3 号  
【氏名】 藤田 知己

【発明者】  
【住所又は居所】 フランス国、7 5 0 1 2 パリ、リュ・ミシェル・シャール 1 2  
【氏名】 ジャンマルク・ジラルド

【特許出願人】  
【識別番号】 595179619  
【氏名又は名称】 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード  
フランス

【国籍】 フランス

【代理人】  
【識別番号】 100058479  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【選任した代理人】  
【識別番号】 100091351  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】  
【識別番号】 100088683  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】  
【識別番号】 100084618  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】  
【識別番号】 100092196  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 橋本 良郎  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 011567  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9808974

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ルテニウムまたは固体ルテニウム酸化物からなる膜の形成に使用した後の成膜装置の構成部材に堆積した、少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を除去するための成膜装置のクリーニング方法であって、前記ルテニウム系堆積物を水素または水素ラジカルからなる還元種を含む還元性ガスと接触させて前記固体ルテニウム酸化物を金属ルテニウムに変換させ、しかる後、前記金属ルテニウムを酸素含有化合物からなる酸化種を含む酸化性ガスと接触させて揮発性ルテニウム酸化物に変換し、この揮発性ルテニウム酸化物を前記成膜装置から除去することを特徴とする成膜装置のクリーニング方法。

**【請求項 2】**

前記還元性ガスが、前記水素を 1 ～ 5 体積 % の割合で含有する不活性ガスから構成されることを特徴とする請求項 1 に記載のクリーニング方法。

**【請求項 3】**

前記ルテニウム系堆積物と前記還元性ガスとの接触を 8 0 ℃ ～ 8 0 0 ℃ の温度で行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のクリーニング方法。

**【請求項 4】**

前記ルテニウム系堆積物と前記還元性ガスとの接触を 0 . 0 1 ～ 1 0 0 0 T o r r の圧力下で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のクリーニング方法。

**【請求項 5】**

前記酸化性ガスが、オゾン発生機由来のオゾン含有酸素ガスから構成されることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のクリーニング方法。

**【請求項 6】**

前記金属ルテニウムと前記酸化性ガスとの接触を 0 ℃ ～ 1 5 0 ℃ の温度で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のクリーニング方法。

**【請求項 7】**

前記ルテニウム系堆積物と前記酸化性ガスとの接触を、前記還元種を排気した後に行うことを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のクリーニング方法。

**【請求項 8】**

前記成膜装置から流出する前記揮発性ルテニウム酸化物を含むガス流中の前記揮発性ルテニウム酸化物の濃度をモニターし、前記ガス流中に前記揮発性ルテニウム酸化物が検出されなくなった時点で、前記酸化性ガスを停止することを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のクリーニング方法。

**【請求項 9】**

前記成膜装置から流出する前記揮発性ルテニウム酸化物を含むガス流を加熱することにより、前記揮発性ルテニウム酸化物を分解することを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のクリーニング方法。

**【請求項 1 0】**

前記成膜装置から流出する前記揮発性ルテニウム酸化物を含むガス流を、金属ルテニウムもしくは固体ルテニウム化合物からなる分解触媒と接触させ、前記揮発性ルテニウム酸化物を分解することを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のクリーニング方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】成膜装置のクリーニング方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、成膜装置のクリーニング方法に係り、より具体的には、ルテニウムまたは固体ルテニウム酸化物からなる膜の形成に使用した後の成膜装置のクリーニング方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

金属ルテニウム、二酸化ルテニウムのような固体ルテニウム酸化物等のルテニウム系材料は、半導体装置の構成材料として重要性を増しつつあり、例えば半導体メモリーの電極材料として使用されている。

【0 0 0 3】

ルテニウム系材料は、スパッタ法または化学気相成長（CVD）法により半導体ウエハ上に成膜されるが、この成膜に際し、ルテニウムや二酸化ルテニウムは、目的とする半導体ウエハ上ばかりでなく、成膜装置の構成部材、例えばスパッタもしくはCVD用チャンバ（以下、これらを総称して「成膜チャンバ」という。）の内壁、半導体ウエハ載置ポートもしくはサセプタ、配管内等にも堆積する。この堆積したルテニウム系堆積物は、これを除去しないと、成膜チャンバの内壁等から剥落して、パーティクルの発生原因となり、後に半導体ウエハ上に形成される半導体薄膜の品質を劣化させる。そこで、成膜装置のクリーニングが必要となる。

【0 0 0 4】

特許文献1には、成膜チャンバ等に付着したルテニウムまたは二酸化ルテニウム等の固体ルテニウム酸化物を、硝酸第2セリウムアンモニウムの水溶液と接触させて除去することが記載されている。しかしながら、このような湿式法は、取り扱いに不便であり、しかも除去効率も低い。

【0 0 0 5】

これに対し、特許文献2には、成膜チャンバ内壁に付着した金属ルテニウム堆積物をオゾン等の原子酸素供与性ガスと接触させることにより金属ルテニウムを揮発性化合物である四酸化ルテニウムとして除去する乾式法が記載されている。

【特許文献1】米国特許第6143192号明細書

【特許文献2】特開平10-30439号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

本発明者らは、オゾン等の酸化性ガスを用いて成膜チャンバ内壁に付着したルテニウムを除去する方法について鋭意研究した。その結果、金属ルテニウムを成膜した成膜チャンバ内壁に付着した金属ルテニウムの表層に、成膜チャンバに吸着されていた酸素や半導体ウエハ上に形成されているシリコン酸化膜等からの酸素により、二酸化ルテニウム等の固体ルテニウム酸化物が形成されており、この表層の固体ルテニウム酸化物がオゾンによる金属ルテニウムの除去を阻害していることを見いだした。このことは、二酸化ルテニウム等の固体ルテニウム酸化物の除去について、オゾンは十分に有効でないことを意味している。

【0 0 0 7】

従って、本発明は、ルテニウムまたは固体ルテニウム酸化物からなる膜の形成に使用した後の成膜装置の構成部材に堆積した、少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を除去するための成膜装置を効率的にクリーニングし得る方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

本発明者らは、金属ルテニウム上に形成された固体ルテニウム酸化物を水素または水素ラジカル（還元種）を含む還元性ガスと接触させて固体ルテニウム酸化物を金属ルテニウムに還元し、しかる後、当該金属ルテニウムをオゾン等の酸素含有化合物（酸化種）を含む酸化性ガスと接触させて揮発性ルテニウム化合物として系外に排出することによって、所望の成膜装置のクリーニングが極めて効率的に行えることを見いだした。この水素または水素ラジカルを含む還元性ガスによる還元は、いうまでもなく、固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物にも適用でき、その還元により生成した金属ルテニウムは、同様に、酸化性ガスと接触させて揮発性ルテニウム化合物として系外に除去できる。

#### 【0009】

すなわち、本発明によれば、ルテニウムまたは固体ルテニウム酸化物からなる膜の形成に使用した後の成膜装置の構成部材に堆積した、少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を除去するための成膜装置のクリーニング方法であって、前記ルテニウム系堆積物を水素または水素ラジカルからなる還元種を含む還元性ガスと接触させて前記固体ルテニウム酸化物を金属ルテニウムに変換させ、しかる後、前記金属ルテニウムを酸素含有化合物からなる酸化種を含む酸化性ガスと接触させて揮発性ルテニウム酸化物に変換し、この揮発性ルテニウム酸化物を前記成膜装置から除去することを特徴とする成膜装置のクリーニング方法が提供される。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によれば、ルテニウムまたは固体ルテニウム酸化物からなる膜の形成に使用した後の成膜装置の構成部材に堆積した、少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を除去するための成膜装置を効率的にクリーニングし得る。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

以下、本発明をより詳しく説明する。

#### 【0012】

本発明は、ルテニウムまたは固体ルテニウム酸化物からなる膜の形成に使用した後の成膜装置の構成部材に堆積した、少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を除去するための成膜装置をクリーニングする方法に関する。

#### 【0013】

成膜装置は、例えば、成膜チャンバ、CVD原料ガスやキャリアガスの導入・排出ライン（配管）等を含む。また、成膜装置内には、所定の成膜を行う対象となる半導体ウエハを載置する載置部材（例えば、バッチ式成膜装置の場合には、ボートであり、枚葉式成膜装置の場合には、サセプタである）が設けられている。成膜装置の構成部材には、これら成膜チャンバ、成膜チャンバに付設される配管、半導体ウエハの載置部材等が含まれる。

#### 【0014】

本発明によれば、まず、成膜装置の構成部材に堆積したルテニウム系堆積物を水素または水素ラジカル（還元種）を含む還元性ガスと接触させて、二酸化ルテニウム等の固体ルテニウム酸化物を金属ルテニウムに変換させる（還元）。この還元は、成膜装置内に還元性ガスを流すことにより行うことができる。

#### 【0015】

上記還元性ガスは、水素のみからなることもできるが、安全性の観点から、水素を不活性ガスで十分に希釈することが好ましい。還元性ガスは、水素を1～5体積%の割合で含有する不活性ガスから構成されることが好ましい。不活性ガスとしては、窒素が特に好ましい。

#### 【0016】

上記還元は、好ましくは80℃～800℃の温度、より好ましくは120℃～250℃の温度で行うことができ、成膜装置内の圧力は、好ましくは0.01～1000 Torr に設定することができる。還元は、0.5～50分で終了し得る。この還元により、固体

ルテニウムは、金属ルテニウムに変換され、 $H_2O$ を生成する。還元終了後、還元性ガスの流通を停止する。

#### 【0017】

次に、上記還元により変換された金属ルテニウムを酸素含有化合物（酸化種）を含む酸化性ガスと接触させるのであるが、その前に、上記還元終了後の成膜装置内に不活性ガス、好ましくは窒素ガスを通じてパージし、残存し得る水素または水素ラジカルを成膜装置から十分に排出させることが、安全性の観点から好ましい。

#### 【0018】

水素または水素ラジカルを排出した後、すなわち、水素または水素ラジカルの実質的な不存在下で、成膜装置内に酸素含有化合物（酸化種）を含む酸化性ガスを流し、金属ルテニウムを揮発性ルテニウム酸化物（四酸化ルテニウム等）に変換する（酸化）。

#### 【0019】

上記酸素含有化合物には、オゾン ( $O_3$ )、酸素 ( $O_2$ ) 一酸化窒素 ( $NO$ )、二酸化窒素 ( $NO_2$ )、一酸化二窒素 ( $N_2O$ )、水蒸気 ( $H_2O$ )、過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) またはそれらの混合物が含まれるが、酸素またはオゾンが好ましい。酸化性ガスは、オゾンを少なくとも2体積%の割合、好ましくは2～5体積%の割合で含有することが好ましい。この酸化性ガスとして、市販のオゾン発生機由来のオゾンを約5%含有する酸素ガスを用いることができる。

#### 【0020】

上記酸化は、好ましくは $0^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ の温度、より好ましくは加熱することなく室温 ( $20^{\circ}C \sim 30^{\circ}C$ ) で行うことができる。この酸化により、金属ルテニウムは、揮発性ルテニウム酸化物（四酸化ルテニウム）に変換される。

#### 【0021】

上記酸化の完了は、揮発性ルテニウム酸化物の生成をモニターすることにより検知することができる。例えば、成膜装置のガス排出ラインに、成膜装置排出ガス流中の揮発性ルテニウム酸化物の濃度を検出するための濃度検出ユニットを設けることができる。この濃度検出ユニットは、紫外分光計、フーリエ変換赤外分光計、ラマン分光計、その他揮発性ルテニウム酸化物の濃度を測定できる周知の検出ユニットからなり得る。この濃度検出ユニットにより、成膜装置排出ガス流中に揮発性ルテニウム酸化物が検出されなくなったときが酸化の終了時点である。その時点で酸化性ガスの流通を停止することができる。この濃度検出により、金属ルテニウムの酸化の開始と終了を迅速に知ることができる。なお、金属ルテニウムの酸化によるクリーニング中に、金属ルテニウムの表面に薄い酸化物が形成されてクリーニングが進行しなくなった場合には、酸化性ガスの流通を停止し、成膜装置内を十分に排気し、窒素等の不活性ガスでパージした後、上記還元および酸化を繰り返して行うことができる。

#### 【0022】

揮発性ルテニウム酸化物を含有する成膜装置排出ガス流は、通常の手法により揮発性ルテニウム酸化物等を除去した後、系外に排出させることができる。しかしながら、成膜装置排出ガス流からの揮発性ルテニウム酸化物の除去は、成膜装置排出ガスを加熱する（第1の除去方法）か、あらかじめ設けた金属ルテニウムもしくは固体ルテニウム化合物からなる分解触媒と接触させる（第2の除去方法）ことにより、効率的に行えることがわかった。

#### 【0023】

第1の除去方法では、成膜装置排出ガス流を加熱することにより揮発性ルテニウム酸化物を分解させて除去する。揮発性ルテニウム酸化物は、この加熱分解により、固体ルテニウム酸化物に変換され、堆積する。この場合、成膜装置排出ガス流を $50^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ の温度に加熱すると揮発性ルテニウム酸化物をより一層効果的に分解し、無害にすることができる。また、成膜装置排出ガス流を $0.01 \sim 1000 \text{ Torr}$ の圧力下で加熱することが好ましい。この加熱温度を $100^{\circ}C$ 以上に設定することにより、成膜装置排出ガス流中に含まれ得るオゾンをも分解させることができる。

**【0024】**

この揮発性ルテニウム酸化物の加熱分解は、成膜装置排出ガス流の流路を少なくとも1つ内部に規定する分解ユニットを用いて行うことができる。そのような分解ユニットの周りには、熱分解のための加熱器を設ける。分解ユニットは、ガス流の導入口と導出口における圧力損失が少ない構造であれば、特に制限されない。例えば、分解ユニットは、筒状体により構成することができる。筒状体は、内部に1つのガス流路を規定するものであってもよいし、例えばハニカム構造体のように複数のガス流路を内部に規定するものであってもよい。分解効率の観点から、内部に複数のガス流路を規定する分解ユニットが好ましい。分解ユニットは、耐熱性であり、揮発性ルテニウム酸化物により腐食されない材料（例えば、石英、ステンレス鋼等）で形成することができる。成膜装置排出ガス流を分解ユニットの一方の開口端（ガス導入口）から分解ユニット内に導入し、上記成膜装置排出ガス流を加熱器により上記温度に加熱しながら、ガス流路内を流通させる。分解ユニット内で分解した揮発性ルテニウム酸化物は、固体ルテニウム酸化物となって分解ユニットの内壁に堆積する。こうして、揮発性ルテニウム酸化物が除去されたガス流が分解ユニットの他方の開口端（導出口）から流出する。ところで、分解ユニットの内壁に付着した固体ルテニウム酸化物は、次に述べるように、揮発性ルテニウム酸化物の分解触媒として作用する。従って、加熱により揮発性ルテニウム酸化物を分解させ、この分解により生成した固体ルテニウム酸化物が分解ユニットの内壁に堆積した後は、加熱温度を低下させても、揮発性ルテニウム酸化物を十分に分解させることができる。

**【0025】**

第2の除去方法では、成膜装置排出ガス流をあらかじめ設けた所定の分解触媒と接触させる。分解触媒を使用することにより、単なる加熱よりも一層効果的に揮発性ルテニウム酸化物を除去することができる。分解触媒としては、金属ルテニウムもしくは固体ルテニウム化合物を使用する。固体ルテニウム化合物としては、二酸化ルテニウム、三フッ化ルテニウムを例示することができる。固体ルテニウム化合物としては、後に説明する回収の便利さの観点から、揮発性ルテニウム酸化物の分解生成物である固体ルテニウム酸化物が好ましい。

**【0026】**

上記成膜装置排出ガス流を、これら分解触媒と接触させることにより、成膜装置排出ガス流中の揮発性ルテニウム酸化物は、固体ルテニウム酸化物に変換され、分解触媒上に堆積する。その際、成膜装置排出ガス流を0.01～1000 Torrの圧力下で分解触媒と接触させることができる。

**【0027】**

成膜装置排出ガス流は、0℃～800℃の温度で分解触媒と接触させることができるが、300℃以下の温度でも十分に揮発性ルテニウム酸化物を除去することができる。

**【0028】**

成膜装置排出ガス流と分解触媒との接触は、第1の除去方法に関して上に述べた分解ユニットのガス流路壁に分解触媒を付着させ、当該ガス流路内に成膜装置排出ガス流を流通させることによって行うことが最も好ましい。

**【0029】**

なお、揮発性ルテニウム酸化物の分解の初期条件の設定や分解効率の調整に利用するために、上記分解ユニットから流出する流出ガス流中の揮発性ルテニウム酸化物の濃度をモニターすることができる。この濃度のモニターは、上記と同様の揮発性ルテニウム酸化物の検出ユニットを用いて行うことができる。

**【0030】**

次に、図面を参照して本発明をさらに説明する。全図にわたり、同様の要素には同じ符号が付されている。

**【0031】**

図1は、本発明による成膜装置のクリーニングと揮発性ルテニウム酸化物の除去を連続的に行えるシステムを備えた成膜装置の一例を示すブロック図である。



## 【0032】

成膜装置10は、成膜チャンバ101を備える。成膜チャンバ101内には、図示しない半導体ウエハを載置するためのウエハ載置台102が設置されている。このウエハ載置台102内には、図示しないウエハ加熱ユニットを設けることができる。成膜チャンバ101の周りには、成膜チャンバ101内を所要の温度に加熱するための加熱ユニット103が設けられている。なお、成膜装置10には、いうまでもなく、例えば成膜のための原料ガス、キャリアーガスを導入するための配管系、制御弁、流量調節器、その他必要な部材等が設けられているが、ポンプ以外は、簡略のために、図示されていない。

## 【0033】

成膜装置10のクリーニングのためのシステムは、還元性ガスの供給源としての水素ボンベ201と酸化性ガスの供給源としてのオゾン発生機202を含む。水素ボンベ201からの水素ガスは、ラインL101を通して成膜チャンバ101内に導入される。オゾン発生機202からのオゾン含有酸素ガスは、ラインL102を通して成膜チャンバ101内に導入される。ラインL101とラインL102との合流点には切り替え弁V1が設けられている。いうまでもなく、オゾン発生機202にはラインL103を介して酸素ボンベ203が接続されている。

## 【0034】

揮発性ルテニウム酸化物の除去システム30は、クリーニングの結果生成した揮発性ルテニウム酸化物（ガス）を含有する成膜装置排出ガス流の流路301aを少なくとも1つ内部に規定する分解ユニット本体301を備える。分解ユニット本体301は、ガスの導入口301bおよびガスの導出口301cを有する。ガス導入口301aは、ラインL301を介して成膜チャンバ10のガス排出口に接続されている。そして、分解ユニット本体301の周りには、ガス流路301a内を流通する成膜装置排出ガス流を加熱するための加熱ユニット（加熱器）302が設けられている。

## 【0035】

分解ユニット本体301の下流には、ガス流を分解ユニット本体301内に流通させるためのポンプ40がラインL302を介して接続されている。このポンプ40は、成膜装置に通常備えられているポンプをそのまま使用することができる。すなわち、分解ユニット本体は、通常の成膜装置のポンプを備えるガス流の排気系において、成膜チャンバとポンプとの間に設置することができる。ポンプ40の下流には、分解ユニット本体301から流出する排ガス流を処理するための排ガス処理装置50を、ラインL303を介して設けることができる。

## 【0036】

分解ユニット本体301は、その概略を図2に断面で示すように、例えば筒状体311により構成することができる。通常、筒状体311は、円筒状であることが使用に容易であるが、それに限定されない。分解ユニット本外301は、上にも述べたように、ハニカム構造体により構成することもできる。筒状体311は、耐熱性であり、揮発性ルテニウム酸化物により腐食されない材料（例えば、石英、ステンレス鋼等）で形成される。

## 【0037】

排ガス処理装置50は、分解ユニット本体301から流出する分解処理済みガス流中に含まれ得る、揮発性ルテニウム酸化物以外のガス種を除去するためのものであり、それ自体周知の湿式または乾式排ガス装置、あるいはプラズマ照射装置であり得る。例えば、活性アルミナは、オゾンの分解に有効である。

## 【0038】

成膜装置10においてルテニウムまたは二酸化ルテニウムの成膜を行った後、クリーニングが必要となったとき、すなわち、成膜装置の構成部材上に堆積した、少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を除去することが必要となったとき、成膜装置10内をポンプ40の駆動により十分に排気する。その後、水素ボンベ201から水素を、上記のように好ましくは不活性ガスとともに、成膜チャンバ101内に導入し、ルテニウム堆積物の固体ルテニウム酸化物を還元させ、金属ルテニウムに変換さ

せる。

#### 【0039】

還元後、切り替え弁V1により水素ガスを止め、成膜チャンバ101内を十分に排気し、窒素ガス等の不活性ガスでパージして、水素、水素ラジカルを成膜装置10から除去する。

#### 【0040】

しかる後、切り替え弁V1の切り替えにより、オゾン発生機202からのオゾン含有酸素ガスを成膜チャンバ101内に導入する。金属ルテニウムは、オゾン含有酸素ガスと接触し、酸化して、揮発性ルテニウム酸化物に変換され、成膜チャンバ101から排出される。

#### 【0041】

他方、加熱器302により、分解ユニット本体301を所要の温度に加熱し、上記揮発性ルテニウム酸化物を含有する成膜チャンバ排出ガス流を分解ユニット本体301内に所要の圧力で導入する。加熱された成膜チャンバ排出ガス流中の揮発性ルテニウム酸化物は分解し、固体ルテニウム酸化物となって分解ユニット本体301の内壁に堆積する。この加熱温度を100℃以上に設定することにより、成膜チャンバ排出ガス流中に含まれ得るオゾンも分解する。

#### 【0042】

成膜チャンバ101と分解ユニット本体301の間には、成膜チャンバ101からの流出ガス流中の揮発性ルテニウム酸化物の濃度を検出するための濃度検出ユニット204をさらに備えることが好ましい。この濃度検出ユニット204は、紫外分光計、フーリエ変換赤外分光計、ラマン分光計、その他揮発性ルテニウム酸化物の濃度を測定できる周知の検出ユニットからなり得る。濃度検出ユニット204により、成膜チャンバ101からの流出ガス流中の揮発性ルテニウム酸化物が検出されなくなった時点で酸化性ガスを停止することができる。こうして、分解操作を効率的に行うことができる。

#### 【0043】

なお、分解ユニット本体301とポンプ40の間に、揮発性ルテニウム酸化物の濃度を検出するための濃度検出ユニット303を設け、上に述べたように、揮発性ルテニウム酸化物の分解の初期条件の設定や分解効率の調整に利用することができる。

#### 【0044】

図3は、分解触媒を有する分解ユニット本体301の一例を示す概略断面図である。分解ユニット本体301を構成する筒状体311内壁には、金属ルテニウムもしくは固体ルテニウム酸化物からなる分解触媒312が付着されている。

#### 【0045】

分解触媒312を有する分解ユニット本体301を用いた場合の操作は、基本的には上に述べた操作と同じである。分解触媒312と接触したガス流中の揮発性ルテニウム酸化物は分解し、固体ルテニウム酸化物となって分解触媒312上に堆積する。

#### 【0046】

なお、揮発性ルテニウム酸化物は、有害であることから、分解ユニット本体301内は減圧下に維持することが安全性の観点から好ましい。なお、分解ユニット本体301内の圧力は、特に調整する必要がなく、成膜チャンバ101内の圧力と同じであることができる。

#### 【0047】

図4は、本発明による成膜装置のクリーニングと揮発性ルテニウム酸化物の除去を連続に行えるシステムを備えた成膜装置の他の例を示すブロック図である。図4において、図1と同様の要素には、同じ符号を付し、その詳しい説明は省略する。

#### 【0048】

図4に示す装置は、分解ユニット本体301を、図1に示すように成膜チャンバ101とポンプ40に接続するラインL301内に接続するのではなく、ラインL301から分岐するラインL401に設けること以外は図1に示す装置とほぼ同じ構成の装置である。

分岐ライン L 4 0 1 に接続される分解ユニット本体 3 0 1 からのガス流は、ライン L 4 0 2 を介してライン L 3 0 1 内を流れる。すなわち、ライン L 4 0 2 は、ポンプ 4 0 の上流側でライン L 3 0 1 に合流する。ライン L 3 0 1 には、ライン L 4 0 2 との合流点より上流側に開閉弁 V 2 1 を有し、ライン L 4 0 2 には、開閉弁 V 2 2 が設けられ、ライン L 4 0 2 には、開閉弁 V 2 3 が設けられている。図 4 に示す装置では、濃度検出ユニット 2 0 4 は、ライン L 4 0 1 の分岐点より上流側においてライン L 3 0 1 に設けられている。

#### 【0049】

成膜装置 1 0 においてルテニウムまたは二酸化ルテニウムの成膜を行った後、クリーニングが必要となったとき、すなわち、成膜装置の構成部材上に堆積した、少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を除去することが必要となったとき、成膜装置 1 0 内をポンプ 4 0 の駆動により十分に排気する。このとき、開閉弁 V 2 2 および V 2 3 は閉じておく。いうまでもなく、成膜中も開閉弁 V 2 2 および V 2 3 は閉じておく。

#### 【0050】

成膜装置 1 0 内を十分に排気した後、図 1 に関して説明したように、還元性ガスを成膜チャンバ 1 0 1 内に導入し、所期の還元を行う。還元後、図 1 に関して説明したように、切り替え弁 V 1 により水素ガスを止め、成膜チャンバ 1 0 1 内を十分に排気し、窒素ガス等の不活性ガスでパージして、水素、水素ラジカルを成膜装置 1 0 から除去する。しかる後、開閉弁 V 2 1 を閉じ、開閉弁 V 2 2 および V 2 3 を開き、図 1 に関して説明したように、オゾン含有酸素ガスを成膜チャンバ 1 0 1 内に導入する。金属ルテニウムは、オゾン含有酸素ガスと接触し、酸化して、揮発性ルテニウム酸化物に変換され、成膜チャンバ 1 0 1 から排出される。成膜チャンバ排出ガス流中の揮発性ルテニウム酸化物の分解は、上に説明したとおりに行われる。クリーニングの終了は、濃度検出ユニット 2 0 4 により揮発性ルテニウム酸化物が検出されなくなった時点である。クリーニング終了後、酸素ガスの流れを停止するとともに、開閉弁 V 2 2 および V 2 3 を閉じ、次の成膜に備える。

#### 【0051】

なお、図 4 の装置において、濃度検出ユニット 2 0 4 は、濃度検出ユニット 2 0 4 は、ライン L 4 0 1 の分岐点より上流側においてライン L 3 0 1 に設けているが、濃度検出ユニット 2 0 4 による揮発性ルテニウム酸化物の濃度検出を阻害するようなガスが成膜チャンバ排出ガス流中に含まれるような場合には、濃度検出ユニット 2 0 4 は、開閉弁 V 2 2 と分解ユニット本体 3 0 1 の間に設けることができる。

#### 【0052】

本発明の揮発性ルテニウム酸化物の除去方法によれば、ガス流中に含まれる揮発性ルテニウム酸化物は分解して固体ルテニウム酸化物となって分解ユニット内に堆積するので、特に分解触媒を備えない分解ユニット、および分解触媒として金属ルテニウムもしくは固体ルテニウム酸化物を有する分解ユニットを用いる場合には、分解処理後、分解ユニットを取り外し、固体ルテニウム酸化物を容易に回収することができる。このような回収は従来困難であった。

#### 【実施例】

#### 【0053】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はそれら実施例により限定されるものではない。

#### 【0054】

##### 実施例 1

シリコン基板の表面に、接着層として、厚さ 5 0 0 Å のクロムを堆積させ、その上に、減圧下で、金属ルテニウムを 1 0 0 0 Å の厚さに蒸着した。金属ルテニウム表面には、二酸化ルテニウムが 1 0 ~ 5 0 Å の厚さに形成されていたことがオージェ電子分光法 (AES) により測定された。

#### 【0055】

このシリコン基板を石英製円筒状チューブ (長さ 6 0 c m、内径 1. 5 c m) 内に置き

、200℃の温度で石英チューブ内に、700 Torrの圧力下、水素ガスとキャリアガスとして窒素ガスを5分間流した。水素ガスの流速は4 s c c mであり、窒素ガスの流速は100 s c c mであった。その結果、表層領域の二酸化ルテニウムはすべて還元されて金属ルテニウムに変換されたことをA E Sにより確認した。

#### 【0056】

引き続き、石英製チューブ内を窒素ガスによりパージし、室温で、石英製チューブ内に、700 Torrの圧力下、市販のオゾン発生機からのオゾン含有酸素ガス（オゾン含有率4.7体積%）を150 s c c mの流量で流した。そのとき、石英チューブからの流出ガス中の四酸化ルテニウムの吸光度（波長376 nm）をUV分光光度計により測定した。結果を図5に示す。図5に示す結果から、オゾン含有酸素ガスを導入してから120秒後には酸化ルテニウムはほとんど観察されず、150秒後には完全に消失したことがわかる。

#### 【0057】

##### 実施例2

内壁に二酸化ルテニウムを10000 Å以上の厚さに付着させた石英製円筒チューブ（長さ60 cm、内径1.5 cm）に、700 Torrの圧力下、200℃で、水素ガスとともにキャリアガスとして窒素ガスを10分間流した。水素ガスの流量は、4 s c c mであり、窒素ガスの流量は100 s c c mであった。その結果、二酸化ルテニウムはすべて還元されて金属ルテニウムに変換されたことをA E Sにより確認した。

#### 【0058】

引き続き、石英製チューブ内を窒素ガスによりパージし、室温で、石英製チューブ内に、700 Torrの圧力下、市販のオゾン発生機からのオゾン含有酸素ガス（オゾン含有率4.7体積%）を150 s c c mの流量で流した。そのとき、石英製チューブからの流出ガス中の四酸化ルテニウムの吸光度（波長376 nm）を紫外分光計により測定した。結果を図6に示す。図6に示す結果から、オゾン含有酸素ガスを導入してから300秒（5分）後には酸化ルテニウムは完全に消失したことがわかる。

#### 【0059】

##### 参考例1

（A）長さ60 cm、内径1.5 cmの石英製円筒チューブからなる分解ユニット（分解触媒を備えない）を用いた。円筒チューブ内の圧力を5～20 Torrに設定し、円筒チューブ内を種々の温度に設定し、その円筒チューブ中に、四酸化ルテニウムを一定の割合で含有するキャリア窒素ガスを10 s c c mの流量で流した。分解ユニットから流出するガス流中の四酸化ルテニウム濃度を紫外分光計で測定した。初期ガス流中の四酸化ルテニウム濃度を100とした場合の流出ガス流中の四酸化ルテニウム濃度と加熱温度との関係を図7に曲線aで示す。この曲線aで示される結果は、分解ユニット内の圧力（5～20 Torr）いかに拘わらず、ほぼ同じであった。

#### 【0060】

図7に曲線aで示す結果から明らかなように、本参考例では、約215℃以上の温度で四酸化ルテニウムがほぼ完全に除去された。

#### 【0061】

（B）次に、同じ分解ユニットを700 Torrの圧力に設定し、その分解ユニットを種々の温度に設定し、その分解ユニット中に4.7体積%のオゾンを含む酸素ガスを150 s c c mの流量で流し、分解ユニットから流出するガス流中のオゾン濃度を紫外分光計で測定した。その結果、オゾンは加熱温度100℃でほぼ99%が分解し、140℃の加熱温度では100%が分解したことがわかった。従って、加熱分解ユニットにより、四酸化ルテニウムとオゾンとの同時除去が可能であることが確認された。

#### 【0062】

##### 参考例2

実施例2で用いた、内壁に二酸化ルテニウムを10000 Å以上の厚さに付着させた石英製円筒チューブからなる分解ユニットを用いた以外は、参考例1（A）と同様の操作を

行った。結果を図 7 に曲線 b で示す。この曲線 b で示される結果は、分解ユニット内の圧力 (5 ~ 20 Torr) いかんにかかわらず、ほぼ同じであった。

【0063】

図 7 で曲線 b に示す結果から明らかなように、本参考例では、約 150℃以上の温度で四酸化ルテニウムがほぼ完全に分解除去された。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】本発明に係るクリーニング方法を行うためのシステムを備えた成膜装置の構成の一例を示すブロック図。

【図 2】本発明に係る揮発性ルテニウム酸化物の除去に使用される分解ユニットの一例を示す概略断面図。

【図 3】本発明に係る揮発性ルテニウム酸化物の除去に使用される分解ユニットの他の例を示す一部断面側面図。

【図 4】本発明に係るクリーニング方法を行うためのシステムを備えた成膜装置の構成の他の例を示すブロック図。

【図 5】実施例 1 における成膜チャンバ流出ガス中の揮発性ルテニウム酸化物の濃度を表す吸光度と処理時間との関係を示すグラフ。

【図 6】実施例 2 における成膜チャンバ流出ガス中の揮発性ルテニウム酸化物の濃度を表す吸光度と処理時間との関係を示すグラフ。

【図 7】分解ユニットからの流出ガス中の揮発性ルテニウムの濃度と温度の関係を示すグラフ。

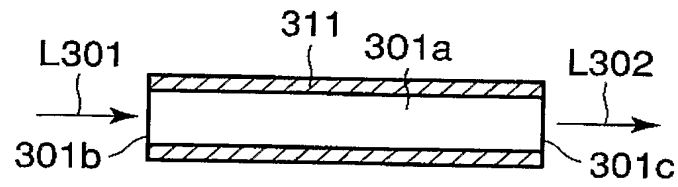
【符号の説明】

【0065】

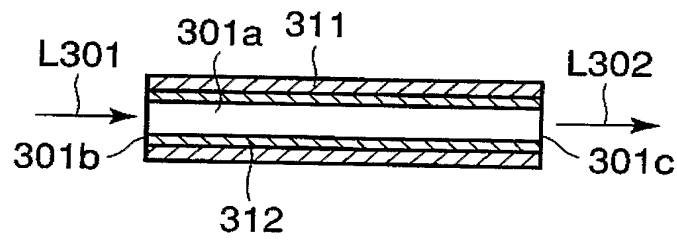
101…成膜チャンバ、102…半導体ウエハ載置台、103…加熱ユニット、201…水素ボンベ、202…オゾン発生機、203…酸素ボンベ、204, 303…揮発性ルテニウム酸化物濃度の検出ユニット、301…分解ユニット本体、302…加熱ユニット、311…分解ユニット本体を構成する筒状体、312…分解触媒、40…ポンプ、50…排気装置。



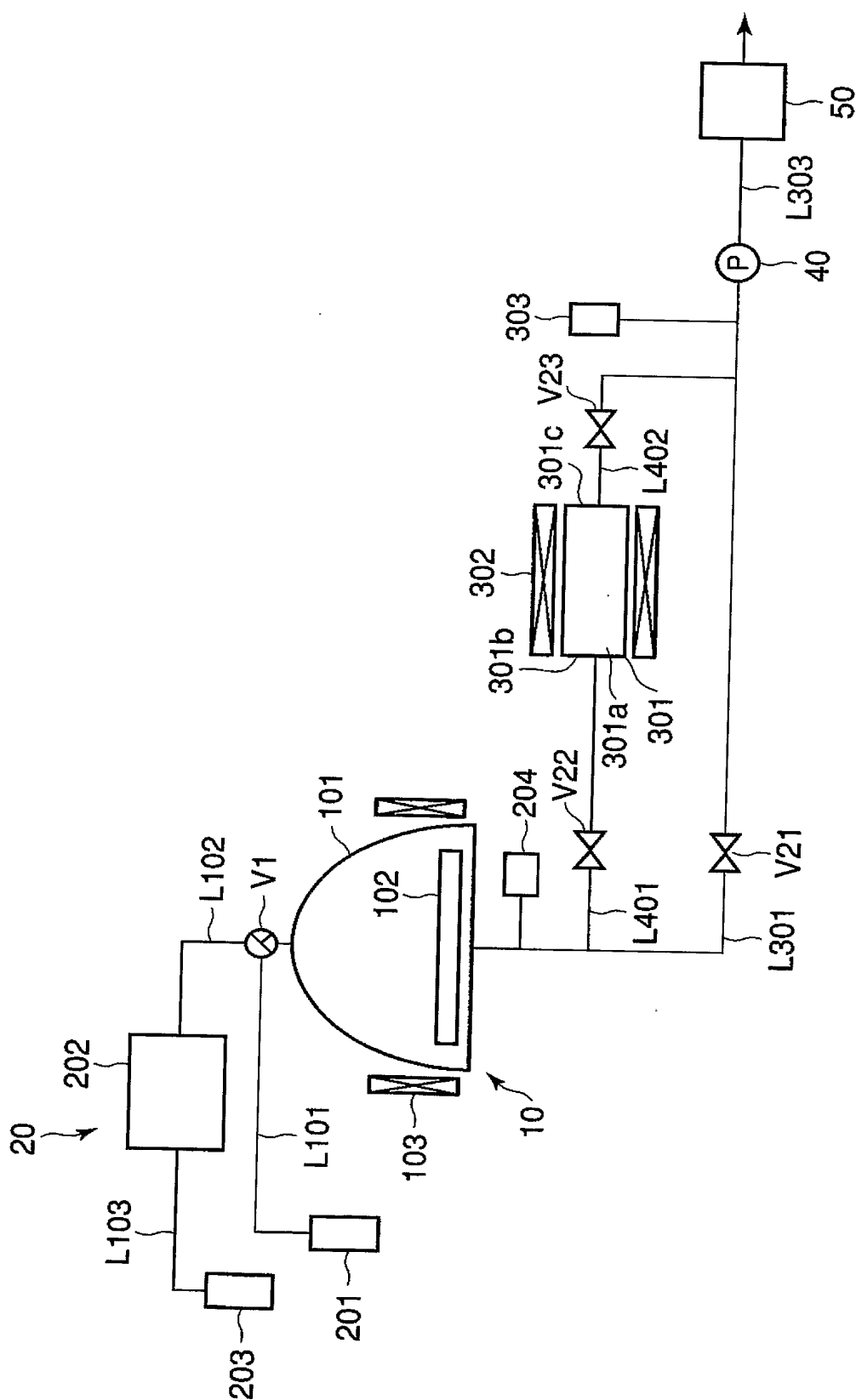
【図 2】



【図 3】

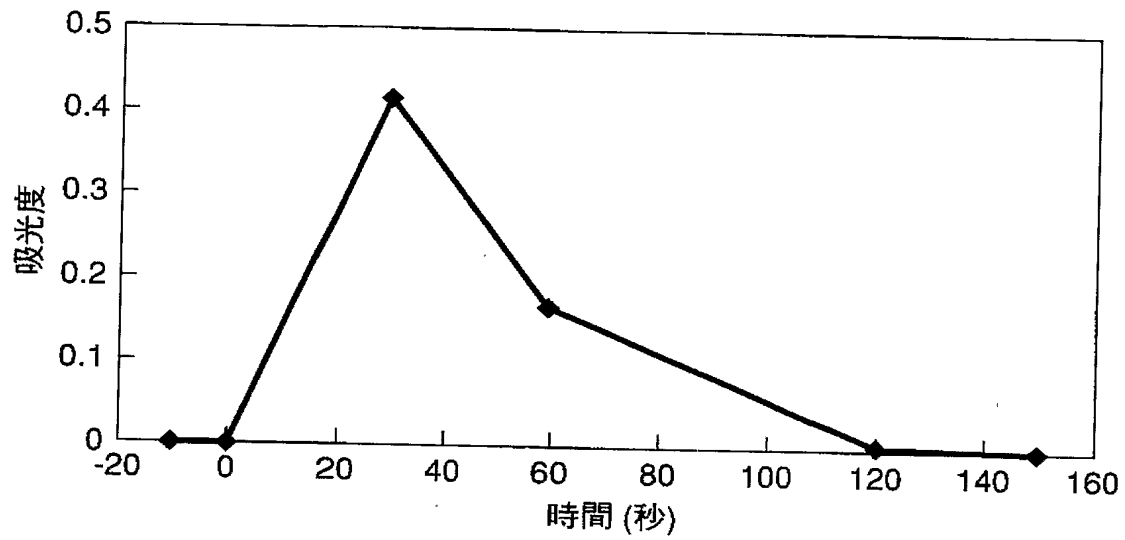


【図 4】

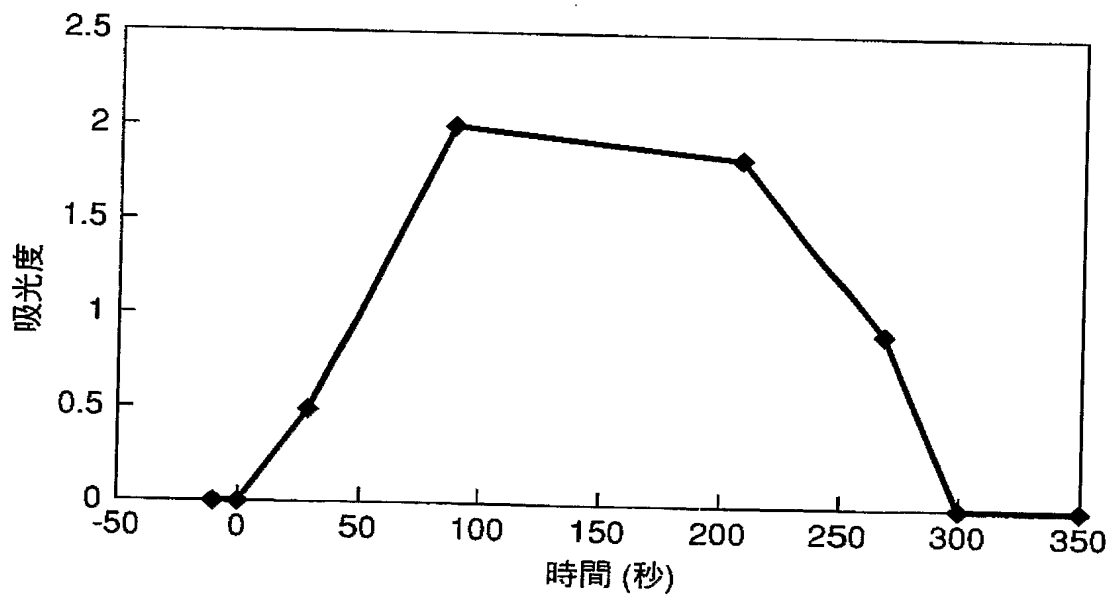




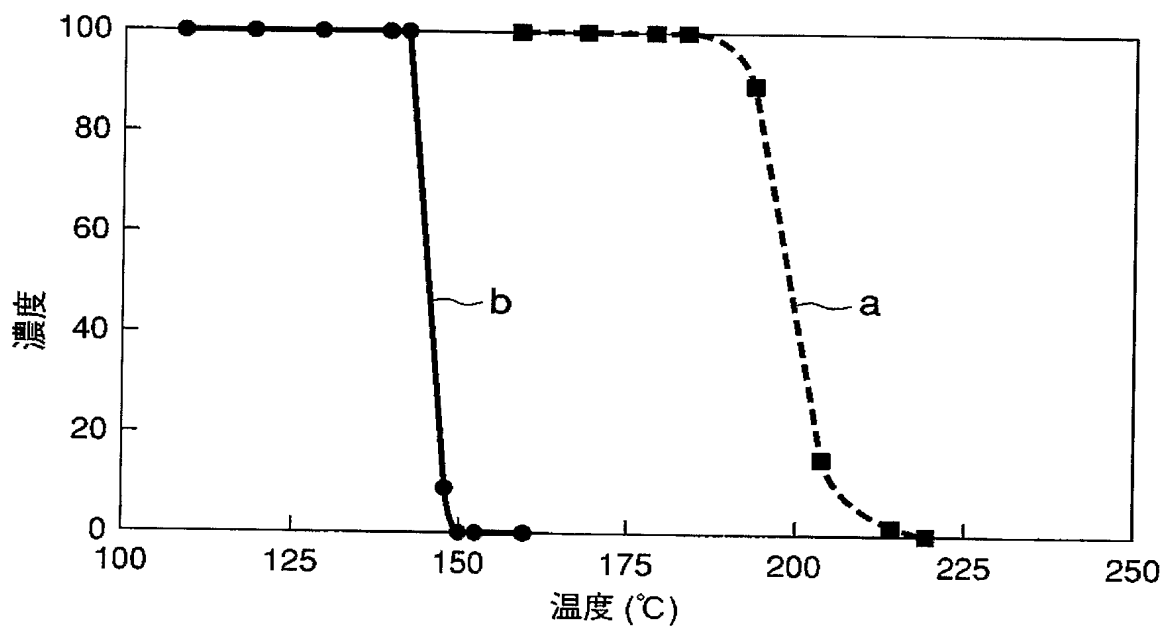
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ルテニウムまたは固体ルテニウム酸化物からなる膜の形成に使用した後の成膜装置の構成部材に堆積した、少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を除去するための成膜装置を効率的にクリーニングし得る方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも表層領域が固体ルテニウム酸化物からなるルテニウム系堆積物を水素または水素ラジカルからなる還元種を含む還元性ガスと接触させて固体ルテニウム酸化物を金属ルテニウムに変換させ、しかる後、その金属ルテニウムを酸素含有化合物からなる酸化種を含む酸化性ガスと接触させて揮発性ルテニウム酸化物に変換し、この揮発性ルテニウム酸化物を成膜装置から除去する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 5 1 7 9 6 1 9 ]

1. 変更年月日 2 0 0 4 年 4 月 1 日  
 [変更理由] 識別番号の二重登録による抹消  
 [統合先識別番号] 5 9 1 0 3 6 5 7 2  
 住 所 フランス国 7 5 3 2 1 パリ セデ 0 7 ケ ドルセー  
 7 5  
 氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワー  
 ル・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテ  
 ユード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジ  
 ュ・クロード

出願人履歴情報

識別番号

[591036572]

1. 変更年月日 2004年 4月 1日

[変更理由] 識別番号の二重登録による統合

[統合元識別番号] 595179619

住 所 フランス国、75321 パリ・セデクス 07、カイ・ドル  
セイ 75

氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワー  
ル・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテ  
ュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジ  
ユ・クロード